

Série : E
N° D'ORDRE : 133

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LUCIEN DAVID

Docteur en Chimie Organique

SYNTHÈSE DE CARBURES CYCLOHEPTADIENIQUES
A PARTIR D'HEPTATRIENES SUBSTITUÉS

Soutenue le 21 Septembre 1970 devant la commission d'examen

M. A. KERGOMARD : *Président*

M. D. BESSERRE }
M. A. LAURENT } *Membres du Jury*

PRESENTATION DES RESULTATS

Nous présentons sous forme de quatre publications (1) (2) (3) (4) un travail concernant la cyclisation de systèmes heptatriényliques 1 dans un milieu aminé contenant un métal alcalin, le sodium, insoluble dans ce milieu. En général les produits obtenus sont des carbures cycloheptadiéniques 2.

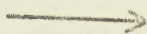
Nous avons commencé cette étude avec l'alloocimène 3 comme triène. En effet le but initial de ce travail était l'obtention de produits de réduction de ce carbure. Les progrès dûs à BENKESER (5) dans l'utilisation des amines et des métaux alcalins pour la réduction des oléfines conjuguées pouvait faire espérer une telle réaction dans le cas de l'alloocimène. La réduction des oléfines conjuguées par l'ammoniac et le sodium est bien connue, elle a été appliquée notamment à l'alloocimène (6). Par la suite, pour un grand nombre de réductions, BENKESER a remplacé le sodammonium par le milieu lithium-amine. Il a constaté une vitesse de réaction différente suivant les amines utilisées. Les amines légères comme la méthylamine ou l'éthylamine conviennent mieux que l'isopropylamine ou la diéthylamine. Ceci est peut-être dû à la solubilité limitée du lithium dans ces solvants.

En fait, l'alloocimène, en solution dans l'isopropylamine en présence de sodium, nous a bien fourni des composés de réduction quoique en faible rendement, mais surtout des carbures cycloheptadiéniques. La formation de ces derniers composés constitue une réaction nouvelle.

On connaissait déjà plusieurs isomérisations de systèmes triéniques. Ainsi les méthylhexatriènes 4 chauffés sur alumine à 400° (7) se cyclisent en méthylcyclohexadiènes 5, ces derniers s'aromatisent pour donner le toluène 6. De même l'alloocimène subit une isomérisation thermique (8) en

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548424_0010



1

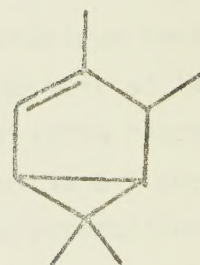
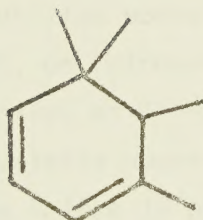
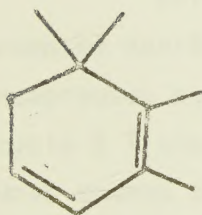
2



4

5

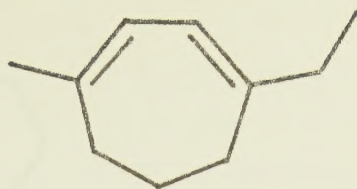
6



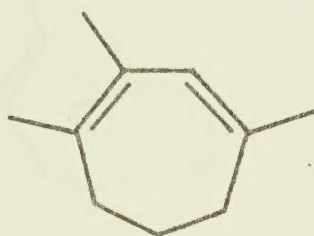
7

8

9



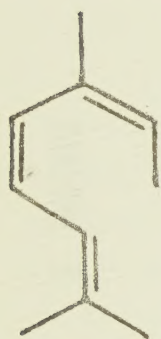
10



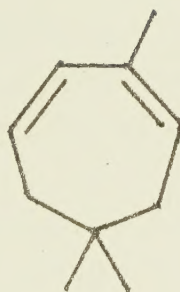
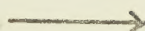
11 VI



1
12



3



13



14



15

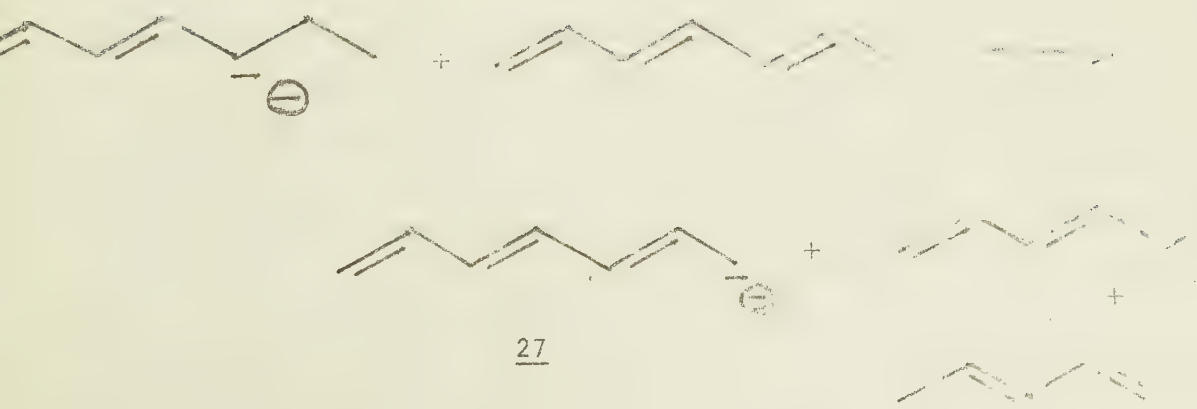
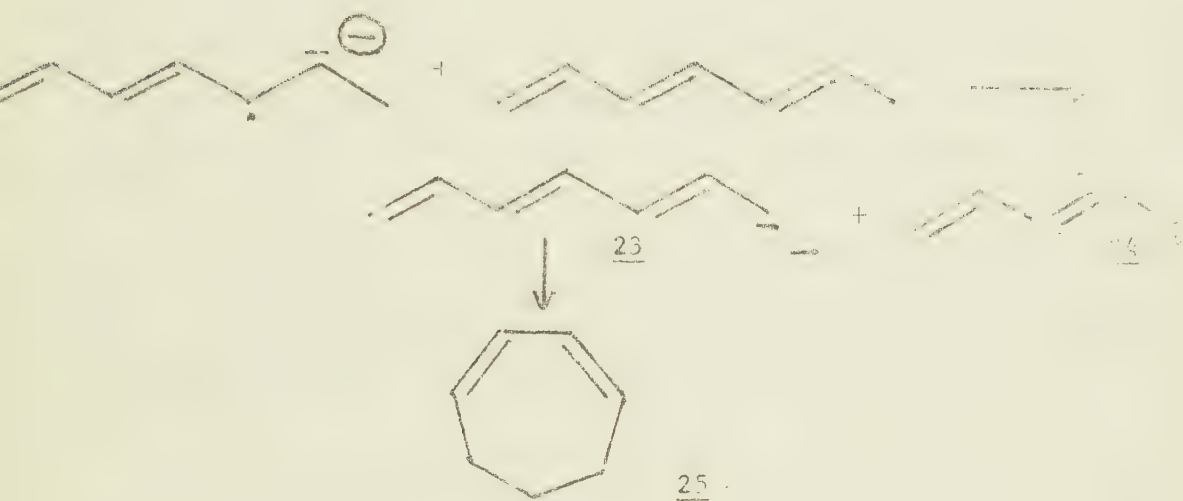
Celui-ci réagirait ensuite avec une deuxième molécule de triène pour donner le carbanion 23 et le radical 24. C'est le carbanion 23 qui subit la réaction de cyclisation pour donner l'anion cycloheptadiénylique 25. Nous pouvons expliquer la formation de produits de réduction 27 et 28 par la fixation d'un électron du sodium sur le radical 24 qui donne ainsi un carbanion 26. Ce carbanion, réagissant avec une molécule de triène donne le carbanion 23 et les produits de réduction.

L'intervention du carbanion 23 a également été invoquée par KLEINSCHMIDT et coll. (10) dans une cyclisation analogue d'octatriènes. La formation du carbanion est effectuée par chauffage du triène en présence de pipéridinosodium.

Enfin BATES (11) a montré qu'à -50°C dans le milieu THF-hexane, le butyl-lithium transformait l'heptatriène en carbanion 23 qui pouvait exister en forte concentration. Ce carbanion se transforme en anion cycloheptadiénylique à -30°C . Nous avons tenté, sans succès appréciable, d'utiliser les deux procédés cités ci-dessus pour la cyclisation de l'alloocimène et du dipropénylbenzène. Notre procédé, dont le mécanisme est plus complexe, est beaucoup plus aisé à mettre en oeuvre que les deux précédents.

Il nous a paru intéressant d'étudier avec plus de précision les différents facteurs énergétiques intervenant dans les divers stades de la réaction. Dans le carbanion heptatriénylique 23 l'orbitale moléculaire de plus haut niveau occupé a la structure 29. La formation d'un cycle à 7 atomes de carbones va donc se dérouler d'une manière courotatoire ce qui peut difficilement être prouvé expérimentalement à cause des propriétés d'inversion stéréochimique des carbanions.

Une étude conformationnelle du carbanion heptatriénylique 23 a été abordée par HOFFMANN et OLOFSON (12) il peut prendre une conformation hélicoïdale où toutes les doubles liaisons sont *cis* permettant ainsi la cyclisation. Les calculs par la méthode des O.M. selon HUCKEL (2) montrent que la cyclisation du carbanion heptatriénylique 23 en anion cycloheptadiénylique 25 s'accompagne d'une perte de conjugaison. Mais du point de vue thermochimique, la cyclisation s'accompagne de la formation de 2 liaisons simples et de la disparition d'une double liaison. Le bilan de la



cyclisation serait donc de 15 Kcal/mole si l'on ne tient compte ni de l'énergie de conjugaison, ni de l'énergie de tension des cycles, facteur à priori beaucoup moins importants.

Au cours de ce travail nous avons trouvé des propriétés intéressantes des carbanions formés (4). Ceux-ci font migrer les doubles liaisons et isomérisent l'octène-1 en un mélange de *cis* et *trans* octène-2. Ils aromatisent les cyclohexadiènes et donnent par exemple du *p*-cymène 30 à partir du limonène 31. Ces réactions d'isomérisation et d'aromatisation, qui se font à température ambiante, présentent une certaine analogie avec celles qui se déroulent à chaud sous l'influence du dérivé lithé de l'éthylène diamine (13).

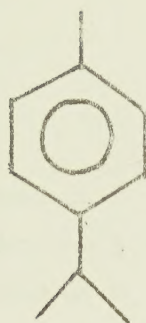
Cette propriété de faire migrer les doubles liaisons a été utilisée par l'isomérisation de la méthyl-diallylamine en sa diénamine. Dans le cas de la diallylamine 32, la réaction conduit à l' α -parvoline 33 par une suite de réactions complexes mais intéressantes (14).

Jusqu'ici nous avons observé des cyclisations 1-7 du système 29. Une autre possibilité de cyclisations peut être envisagée, celle de cyclisation 1-5. Si l'on considère le cyclooctatriène-1,3,5 34, il doit donner le carbanion 35. Le schéma stéréochimique du carbanion 36 semble indiquer un recouvrement conrotatoire difficile des orbitales en 1-7. Par contre un recouvrement disrotatoire en 1-5 serait beaucoup plus aisé et l'on peut attendre, plutôt qu'un bicyclo (5,1,0) octadiène-1,3 37, un bicyclo (3,3,0) octadiène-1,4 38. Signalons qu'un bicyclo (3,3,0) octène 39 a été obtenu à partir d'un cyclooctadiène-1,3 40 en présence du phényl potassium (15).

En manière de conclusion, signalons que ce travail a présenté certaines difficultés expérimentales et n'aurait pu être mené à bien sans les techniques modernes. En effet, la séparation des produits obtenus a nécessité des techniques de plus en plus fines : distillation sur colonne à bande tournante (50 puis 200 plateaux), purification en chromatographie en phase gazeuse préparative en utilisant le contacteur à différence de pente. Enfin la spectroscopie de RMN nous a été d'une aide précieuse pour la détermination des structures de nos produits. Malgré cela certains produits restent encore à l'état de mélange et pourraient éventuellement être étudiés ultérieurement grâce à des techniques de séparation encore plus



29



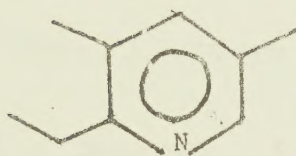
30



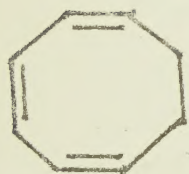
31



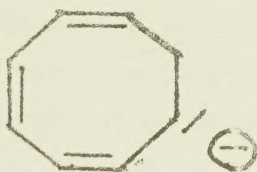
32



33



34



35



36



37



38



40



BIBLIOGRAPHIE

=====

- (1) - L. DAVID et A. KERGOMARD, Tetrahedron à paraître
- (2) - L. DAVID et A. KERGOMARD, Tetrahedron à paraître
- (3) - G. DAUPHIN, L. DAVID, A. KERGOMARD et H. VESCHAMBRE, Bull. Soc. chim., à paraître
- (4) - L. DAVID, A. KERGOMARD et S. VINCENT, C.R. Acad. Sc., 266, 338 (1968) série C (séance du 29 Janvier 1968).
- (5) - R.A. BENKESER, G. SCHROLL et D.M. SAUVE, J. Amer. chem. Soc., 77, 3370 (1955)
- (6) - G. DUPONT, R. DULOU, J. DESREUX et R. PICOUX, Bull. Soc. chim., 322 (1938)
- (7) - C.W. SPANGLER, J. Org. chem., 31, 346 (1966)
- (8) - J.J. HOPFIELD, J.A. HALL et L.A. GOLDBLATT, J. Amer. chem. Soc., 66, 115 (1944)
- (9) - K.J. CROWLEY, Tetrahedron Letters, 2863 (1965)
- (10) - E.A. ZUECH, D.L. CRAIN et P.F. KLEINSCHMIDT, J. Org. chem., 33, 771 (1968). (Soumise à la rédaction en mai 1967). Notre première communication sur la cyclisation de l'alloocimène a été faite au 360 Congrès International de Chimie Industrielle, Bruxelles, Sept. 1966.
- (11) - R.B. BATES, W.H. DEINES, D.A. Mc COMBS et D.E. POTTER, J. Amer. chem. Soc., 91, 4603 (1969)
- (12) - R. HOFFMANN et R.A. OLOFSON, J. Amer. chem. Soc., 88, 943 (1966)
- (13) - L. REGGELS, S. FRIEDMAN et I. WENDER, J. Org. chem., 23, 1136 (1958)
- (14) - G. DAUPHIN, L. DAVID, B. JAMILLOUX, A. KERGOMARD et H. VESCHAMBRE, à paraître
- (15) - P.R. STAPP et R.F. KLEINSCHMIDT, J. Org. chem., 30, 3006 (1965).

